

558,381

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2004 年 12 月 16 日 (16.12.2004)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2004/108818 A1

- (51) 国際特許分類⁷: C08L 23/10, C08K 3/22, 5/13, 5/36, H01B 3/00
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2004/008083
- (22) 国際出願日: 2004 年 6 月 3 日 (03.06.2004)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願2003-158038 2003 年 6 月 3 日 (03.06.2003) JP
特願2003-405360 2003 年 12 月 4 日 (04.12.2003) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 株式会社オートネットワーク技術研究所 (AUTONETWORKS TECHNOLOGIES, LTD.) [JP/JP]; 〒5108503 三重県四日市市西末広町 1 番 1 4 号 Mie (JP). 住友電装株式会社 (SUMITOMO WIRING SYSTEMS, LTD.) [JP/JP]; 〒5108503 三重県四日市市西末広町 1 番 1 4 号 Mie (JP). 住友電気工業株式会社 (SUMITOMO ELECTRIC INDUSTRIES, LTD.) [JP/JP]; 〒5540024 大阪府大阪府中央区北浜四丁目 5 番 3 3 号 Osaka (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてののみ): 井上 正人 (INOUE, Masato) [JP/JP]; 〒5108503 三重県四日市市西末広町 1 番 1 4 号 株式会社オートネットワーク技術研究所内 Mie (JP). 近藤 守 (KONDO, Mamoru) [JP/JP]; 〒5108503 三重県四日市市西末広町 1 番 1 4 号 株式会社オートネットワーク技術研究所内 Mie (JP). 佐藤 正史 (SATO, Masashi) [JP/JP]; 〒5108503 三重県四日市市西末広町 1 番 1 4 号 株式会社オートネットワーク技術研究所内 Mie (JP). 長谷 達也 (HASE, Tatsuya)

- [JP/JP]; 〒5108503 三重県四日市市西末広町 1 番 1 4 号 株式会社オートネットワーク技術研究所内 Mie (JP). 早味 宏 (HAYAMI, Hiroshi) [JP/JP]; 〒5540024 大阪府大阪府此花区島屋一丁目 1 番 3 号 住友電気工業株式会社内 Osaka (JP). 大濱 理 (OHAMA, Osamu) [JP/JP]; 〒5540024 大阪府大阪府此花区島屋一丁目 1 番 3 号 住友電気工業株式会社内 Osaka (JP). 飯田 益大 (IIDA, Masuo) [JP/JP]; 〒5540024 大阪府大阪府此花区島屋一丁目 1 番 3 号 住友電気工業株式会社内 Osaka (JP).
- (74) 代理人: 上野 登 (UENO, Noboru); 〒4600008 愛知県名古屋市中区栄三丁目 2 1 番 2 3 号 ケイエスエセヤビル 8 階 Aichi (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:
— 国際調査報告書

[続葉有]

(54) Title: NON-CROSSLINKED FLAME-RETARDANT RESIN COMPOSITION AND INSULATED ELECTRIC WIRE AND WIRE HARNESS USING THE SAME

(54) 発明の名称: 非架橋型難燃性樹脂組成物ならびにこれを用いた絶縁電線およびワイヤーハーネス

(57) Abstract: A non-crosslinked flame-retardant resin composition which comprises (A) a non-crosslinked base resin comprising a propylene based resin comprising 50 wt % or more of a propylene monomer and, incorporated therein, (B) a metal hydrate, (C) a hindered phenol based antioxidant, (D) a sulfur based antioxidant and (E) a metal oxide; a non-halogen insulated electric wire using said composition as an insulating coating material; and a wire harness using said wire in the wire bundle thereof. An imidazole compound and an oxide of zinc are preferably used as the (D) component and the (E) component, respectively. The non-crosslinked flame-retardant resin composition exhibits satisfactory flame retardancy, mechanical characteristics, flexibility and processability, is free from deterioration over a long period of time, and is excellent in heat resistance characteristics.

(57) 要約: 十分な難燃性、機械的特性、柔軟性及び加工性を有するとともに、長期にわたって劣化せず、耐熱特性に優れた非架橋型難燃性樹脂組成物、これを用いた絶縁電線、ワイヤーハーネスを提供すること。(A) プロピレン単量体の含有率が50重量%以上であるプロピレン系樹脂を含む非架橋型ベース樹脂中に、(B) 金属水和物、(C) ヒンダードフェノール系酸化防止剤、(D) イオウ系酸化防止剤および(E) 金属酸化物を含有させた組成物とする。(D) 成分としては、イミダゾール系化合物、(E) 成分としては、亜鉛の酸化物を好ましく用いる。また、当該組成物を絶縁被覆材に用いたノンハロゲン系絶縁電線とし、この電線をワイヤーハーネスの電線束中に使用する。

WO 2004/108818 A1



2文字コード及び他の略語については、定期発行される
各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語
のガイダンスノート」を参照。

明細書

非架橋型難燃性樹脂組成物ならびにこれを用いた絶縁電線およびワイヤーハーネス

5

技術分野

本発明は、非架橋型難燃性樹脂組成物ならびにこれを用いた絶縁電線およびワイヤーハーネスに関し、さらに詳しくは、自動車などの車両部品、電気・電子機器部品などに用いられる絶縁電線の絶縁被覆材として
10 好適な非架橋型難燃性樹脂組成物ならびにこれを用いた絶縁電線およびワイヤーハーネスに関するものである。

背景技術

従来、自動車などの車両部品、電気・電子機器部品などの配線に用い
15 られる絶縁電線の絶縁被覆材としては、一般に、難燃性に優れた塩化ビニル樹脂が広く用いられており、これに耐摩耗性や引張強さ、引張伸びなどの機械的特性、柔軟性および加工性などの各種必要特性に応じて、可塑剤や安定剤などの添加剤が適宜配合され、また、これら添加剤の種類や配合量が調整されてきた。

20 しかしながら、塩化ビニル樹脂は、それ自身難燃性を備える反面、分子鎖中にハロゲン元素を有しているため、車両の火災時や電気・電子機器の焼却廃棄時の燃焼時に有害なハロゲン系ガスを大気中に放出し、環境汚染の原因になるという問題がある。

このような背景から、近年、ベース樹脂にポリエチレンまたはポリプロピレンなどを用い、難燃剤として水酸化マグネシウムなどの金属水和物を添加した、いわゆるノンハロゲン系難燃性樹脂組成物が開発されてきたが、このノンハロゲン系難燃性樹脂組成物は、難燃剤として金属水
25

和物を多量に添加する必要があるため、耐摩耗性などの機械的特性が著しく低下するという欠点があった。

そこで、このような欠点を補うため、例えば、特許第3280099号公報には、複数のポリオレフィン系樹脂やゴムなどをベース樹脂として用い、さらに、このベース樹脂中に特定の官能基を特定量含有させることにより、ベース樹脂と金属水和物との親和性を高め、耐摩耗性などの機械的特性を向上させる技術が開示されている。

しかしながら、従来知られるノンハロゲン系難燃性樹脂組成物は、難燃性、機械的特性、柔軟性、加工性、耐熱性を有しているものの、絶縁電線の絶縁被覆材として使用した場合には、以下のような問題が生じることが判明した。

すなわち、自動車などの車両において絶縁電線を使用する場合、一般に、複数の絶縁電線をひとまとまりに束ねて電線束とし、この電線束の外周に、テープ状、チューブ状またはシート状などの種々の形状からなる保護材を巻回することによりワイヤーハーネスとして使用することが多い。

この際、このワイヤーハーネスを構成する絶縁電線としては、絶縁被覆材としてノンハロゲン系難燃性樹脂組成物を用いたノンハロゲン系絶縁電線のみならず、これまでの実績などから、絶縁被覆材としてポリ塩化ビニルなどの塩化ビニル樹脂組成物を用いた塩化ビニル系絶縁電線などもふんだんに使用されている。

そのため、ノンハロゲン系絶縁電線と塩化ビニル系絶縁電線との混在を完全に避けるのは困難な状況にあり、このような状況の下、ノンハロゲン系絶縁電線が塩化ビニル系絶縁電線などと接触した状態で使用されると、電線束中のノンハロゲン系絶縁電線の絶縁被覆材が著しく劣化し、耐熱特性が悪化するという問題が生じることが判明した。

さらに、通常、電線束に巻回されるワイヤーハーネス保護材の基材は、

塩化ビニル樹脂組成物などが多く用いられていることから、ノンハロゲン系絶縁電線が塩化ビニル系ワイヤーハーネス保護材などと接触した状態で使用されても、同様の問題が生じることが判明した。

5 これら問題の原因としては、詳細なメカニズムまでは解明されていないが、塩化ビニル系絶縁電線や塩化ビニル系ワイヤーハーネス保護材などとノンハロゲン系絶縁電線とが接触すると、ノンハロゲン系難燃性樹脂組成物からなる絶縁被覆材中の酸化防止剤が著しく消費されるか、あるいは、酸化防止剤そのものが塩化ビニル系絶縁電線や塩化ビニル系ワイヤーハーネス保護材中に移行するためではないかと推測されている。

10 いずれにせよ、この種の劣化の問題を早期に解決する必要がある。

そこで、本発明が解決しようとする課題は、上記問題点を回避でき、十分な難燃性、機械的特性、柔軟性および加工性を有するとともに、長期にわたって劣化せず、耐熱特性に優れた非架橋型難燃性樹脂組成物を提供することにある。

15 また、絶縁被覆材として、上記非架橋型難燃性樹脂組成物を用いたノンハロゲン系絶縁電線、このノンハロゲン系絶縁電線を含んだワイヤーハーネスを提供することにある。

発明の開示

20 これら課題を解決するため、本発明に係る非架橋型難燃性樹脂組成物は、(A)プロピレン単量体の含有率が50重量%以上であるプロピレン系樹脂を含む非架橋型ベース樹脂中に、(B)金属水和物、(C)ヒンダードフェノール系酸化防止剤、(D)イオウ系酸化防止剤および(E)金属酸化物を含有してなることを要旨とする。

25 この際、各成分の配合量としては、前記(A)非架橋型ベース樹脂100重量部に対して、前記(B)金属水和物30～200重量部、前記(C)ヒンダードフェノール系酸化防止剤0.5～10重量部、前記(D)

イオウ系酸化防止剤 0.5 ~ 20 重量部および前記 (E) 金属酸化物 0.5 ~ 20 重量部の範囲内とするのが好ましい。

また、前記 (D) イオウ系酸化防止剤は、イミダゾール系化合物であることが好ましい。

- 5 また、前記 (E) 金属酸化物は、亜鉛 (Zn)、アルミニウム (Al)、マグネシウム (Mg)、鉛 (Pb) およびスズ (Sn) から選択される少なくとも 1 種の金属の酸化物であることが好ましい。

また、前記 (B) 金属水和物は、水酸化マグネシウムまたは水酸化アルミニウムであることが好ましい。

- 10 一方、本発明に係るノンハロゲン系絶縁電線は、上記非架橋型難燃性樹脂組成物を導体の外周に被覆してなることを要旨とする。

また、本発明に係るワイヤーハーネスは、上記ノンハロゲン系絶縁電線単独からなる単独電線束または上記ノンハロゲン系絶縁電線と塩化ビニル系絶縁電線とを少なくとも含んでなる混在電線束を、ノンハロゲン系樹脂組成物、塩化ビニル樹脂組成物または当該塩化ビニル樹脂組成物
15 以外のハロゲン系樹脂組成物を基材として用いたワイヤーハーネス保護材により被覆してなることを要旨とする。

- 本発明に係る非架橋型難燃性樹脂組成物によれば、(A) プロピレン単量体の含有率が 50 重量%以上であるプロピレン系樹脂を含む非架橋型
20 ベース樹脂中に、(B) 金属水和物、(C) ヒンダードフェノール系酸化防止剤、(D) イオウ系酸化防止剤および (E) 金属酸化物を含有しているので、燃焼時にハロゲン系ガスを発生することなく、十分な難燃性、耐摩耗性、引張強さ、引張伸びなどの機械的特性、柔軟性および加工性を有するとともに、長期にわたって劣化することがなく、耐熱特性に優
25 れる。

また、上記非架橋型難燃性樹脂組成物を絶縁被覆材として用いた本発明に係るノンハロゲン系絶縁電線、このノンハロゲン系絶縁電線を電線

束中に含んだ本発明に係るワイヤーハーネスによれば、ノンハロゲン系絶縁電線が、電線束中の塩化ビニル系絶縁電線、あるいは、電線束の外周を覆う塩化ビニル系ワイヤーハーネス保護材や当該塩化ビニル系ワイヤーハーネス保護材以外のハロゲン系ワイヤーハーネス保護材と接触する形態で使用された場合でも、絶縁被覆材が著しく劣化することなく、長期にわたって十分な耐熱特性が発揮される。

そのため、本発明に係るノンハロゲン系絶縁電線およびワイヤーハーネスを、自動車のエンジン回りなど、熱源に近い環境下で使用すれば、長期にわたり高い信頼性を確保することができる。

10

発明を実施するための最良の形態

以下、発明の実施の形態について詳細に説明する。本発明に係る非架橋型難燃性樹脂組成物は、(A)プロピレン単量体の含有率が50重量%以上であるプロピレン系樹脂を含む非架橋型ベース樹脂中に、(B)金属水和物、(C)ヒンダードフェノール系酸化防止剤、(D)イオウ系酸化防止剤および(E)金属酸化物を含有している。初めに、本発明に係る非架橋型難燃性樹脂組成物の各成分について説明する。

本発明において、(A)非架橋型ベース樹脂中のプロピレン系樹脂とは、プロピレン単量体の含有率が50重量%以上のものをいう。この際、プロピレン系樹脂は、プロピレン単量体単独からなっているいても良いし、必要に応じて、プロピレン単量体以外の他の単量体を1種または2種以上含んでいても良い。

他の単量体としては、エチレン、炭素数3～20の α -オレフィン、非共役ポリエンなどが挙げられる。

上記炭素数3～20の α -オレフィンとしては、プロピレン、1-ブテン、4-メチル-1-ペンテン、1-ヘキセン、1-ヘプテン、1-オクテン、1-ノネン、1-デセン、1-ウンデセン、1-ドデセン、

1-トリデセン、1-テトラデセン、1-ペンタデセン、1-ヘキサデセン、1-ヘプタデセン、1-ノナデセン、1-エイコセン、9-メチル-1-デセン、11-メチル-1-ドデセン、12-エチル-1-テトラデセンなどが挙げられる。また、上記非共役ポリエンとしては、ジシクロペンタジエン、エチリデンノルボルネンなどが挙げられる。

また、上記プロピレン系樹脂は、JIS K 6758に準拠して測定（温度230℃、加重2.16kg下で測定）されるメルトフローレイト（MFR）が0.1g/10分の範囲内にあるものが望ましい。MFRが0.1g/10分未満では、樹脂組成物の流動性が悪くなる傾向が見られ、MFRが5g/10分を越えると、機械的特性などが低下する傾向が見られるからである。

本発明において、(B)金属水和物は、難燃剤として用いるもので、具体的には、水酸化マグネシウム、水酸化アルミニウム、水酸化ジルコニウム、水和珪酸マグネシウム、水和珪酸アルミニウム、塩基性炭酸マグネシウム、ハイドロタルサイトなどの水酸基または結晶水を有する化合物などが挙げられ、これらは1種または2種以上併用して用いても良い。これらのうち、特に好ましいのは、水酸化マグネシウム、水酸化アルミニウムである。難燃効果、耐熱効果が高く、経済的にも有利だからである。

この際、金属水和物の粒径は、種類によって異なるが、上記水酸化マグネシウム、水酸化アルミニウムなどの場合、平均粒径（ d_{50} ）が0.5～5.0 μm の範囲内にあることが望ましい。平均粒径が0.5 μm 未満では、粒子同士の二次凝集が起こり、機械的特性が低下する傾向が見られるからであり、平均粒径が5.0 μm を越えると、機械的特性が低下し、絶縁被覆材として用いた場合に、外観荒れなどが生じる傾向が見られるからである。

また、本発明において、(B)金属水和物は、脂肪酸、脂肪酸金属塩、

シランカップリング剤、チタネートカップリング剤などの表面処理剤により表面処理が施されていても良い。なお、表面処理された金属水和物を用いる場合、予め表面処理剤により表面処理された金属水和物を組成物中に配合しても良いし、未処理状態の金属水和物を表面処理剤とともに組成物中に配合して表面処理を行っても良く、特に限定されるものではない。

本発明において、(C) ヒンダードフェノール系酸化防止剤としては、
ペンタエリスリトールテトラキス [3- (3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオネート]、チオジエチレンビス [3- (3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル) プロピ
10 オネート]、オクタデシル-3- (3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオネート、N, N'-ヘキサ-1, 6-ジイルビス [3- (3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオンアミド]、ベンゼンプロパン酸, 3, 5-ビス (1, 1-ジメチルエチル) -4-ヒドロキシ, C7-C9側鎖アルキルエステル、2, 4-ジメチル-6- (1-メチルペンタデシル) フェノール、
15 ジエチル [[3, 5-ビス (1, 1-ジメチルエチル) -4-ヒドロキシフェニル] メチル] ホスフォネート、3, 3', 3'', 5, 5', 5''-ヘキサ-tert-ブチル-a, a', a''- (メシチレン-2, 4, 6-トリイル) トリーp-クレゾール、カルシウムジエチルビス [[[3, 5-
20 -ビス (1, 1-ジメチルエチル) -4-ヒドロキシフェニル] メチル] ホスフォネート]、4, 6-ビス (オクチルチオメチル) -o-クレゾール、エチレンビス (オキシエチレン) ビス [3- (5-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-m-トリル) プロピオネート]、ヘキサメチレンビス
25 ス [3- (3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオネート、1, 3, 5-トリス (3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル) -1, 3, 5-トリアジン-2, 4, 6 (1

H, 3 H, 5 H) -トリオン、1, 3, 5 -トリス [(4 -tert -ブチル -3 -ヒドロキシ -2, 6 -キシリル) メチル] -1, 3, 5 -
リアジン -2, 4, 6 (1 H, 3 H, 5 H) -トリオン、2, 6 -tert -
5 tert -ブチル -4 - (4, 6 -ビス (オクチルチオ) -1, 3, 5 -
リアジン -2 -イルアミノ) フェノール、2, 6 -ジ -tert -ブチル -4 -
メチルフェノール、2, 2' -メチレンビス (4 -メチル -6 -tert -
tert -ブチルフェノール)、4, 4' -ブチリデンビス (3 -メチル -6 -tert -
tert -ブチルフェノール)、4, 4' -チオビス (3 -メチル -6 -tert -
tert -ブチルフェノール)、3, 9 -ビス [2 - (3 - (3 -tert -
10 tert -ブチル -4 -ヒドロキシ -5 -メチルフェニル) -プロピ
ノキ) -1, 1 -ジメチルエチル] -2, 4, 8, 10 -テトラオキサ
スピロ (5, 5) ウンデカンなどが挙げられ、これらは1種または2種
以上併用して用いても良い。

本発明において、(D) イオウ系酸化防止剤としては、イミダゾール系
15 化合物、チアゾール系化合物、スルフェンアミド系化合物、チウラム系
化合物、ジチオカルバミン酸塩系化合物、キサントゲン酸塩系化合物な
どが挙げられ、これらは1種または2種以上併用して用いても良い。な
お、本発明にいうイミダゾール系化合物はイオウ (S) 原子を含んでい
る。

20 上記イミダゾール系化合物としては、2 -メルカプトベンズイミダゾール、
2 -メルカプトメチルベンズイミダゾール、4 -メルカプトメチル
ベンズイミダゾール、5 -メルカプトメチルベンズイミダゾールなど
やこれらの亜鉛塩などが挙げられる。

また、上記チアゾール系化合物としては、2 -メルカプトベンズチア
25 ゾール、ジ -2 -ベンズチアゾールジスルフィド、2 -メルカプトベン
ズチアゾールの亜鉛塩、2 -メルカプトベンズチアゾールのシクロヘキ
シルアミン塩、2 - (N, N -ジエチルチオカルバモイルチオ) ベンズ

チアゾール、2-(4'-モルホリノジチオ)ベンズチアゾールなどが挙げられる。

また、上記スルフェンアミド系化合物としては、N-シクロヘキシル-2-ベンズチアゾールスルフェンアミド、N-tert-ブチル-2-ベンズチアゾールスルフェンアミド、N-オキシジエチレン-2-ベンズチアゾールスルフェンアミド、N,N-ジイソプロピル-2-ベンズチアゾールスルフェンアミド、N,N'-ジシクロヘキシル-2-ベンズチアゾールスルフェンアミドなどが挙げられる。

また、上記チウラム系化合物としては、テトラメチルチウラムモノスルファイド、テトラメチルチウラムジスルフィド、テトラエチルチウラムジスルフィド、テトラブチルチウラムジスルフィド、ジペンタメチレンチウラムテトラスルフィド、テトラキス(2-エチルヘキシル)チウラムジスルフィドなどが挙げられる。

また、上記ジチオカルバミン酸塩系化合物としては、ジメチルジチオカルバミン酸亜鉛、ジエチルジチオカルバミン酸亜鉛、ジ-n-ブチルジチオカルバミン酸亜鉛、N-エチル-N-フェニルジチオカルバミン酸亜鉛、N-ペンタメチレンジチオカルバミン酸亜鉛、ジベンジルジチオカルバミン酸亜鉛などが挙げられる。

また、上記キサントゲン酸塩系化合物としては、イソプロピルキサントゲン酸ナトリウム、イソプロピルキサントゲン酸亜鉛、ブチルキサントゲン酸亜鉛などが挙げられる。

上記イオウ系酸化防止剤のうち、特に好ましいのは、イミダゾール系化合物である。

本発明において、(E)金属酸化物としては、亜鉛(Zn)、アルミニウム(Al)、マグネシウム(Mg)、鉛(Pb)、スズ(Sn)などの金属の酸化物、前記金属の合金の酸化物などが挙げられ、これらは1種または2種以上併用して用いても良い。これらのうち、特に好ましいのは、

亜鉛（Zn）の酸化物である。

本発明において、上記各成分（A）～（E）の配合量としては、（A）非架橋型ベース樹脂 100 重量部に対して、（B）金属水和物 30～200 重量部、（C）ヒンダードフェノール系酸化防止剤 0.5～10 重量部、
5 （D）イオウ系酸化防止剤 0.5～20 重量部、（E）金属酸化物 0.5～20 重量部配合されていることが好ましい。

この際、上記（B）金属水和物の配合量が 30 重量部未満では、十分な難燃性が得られない傾向が見られ、200 重量部を越えると、十分な機械的特性が得られない傾向が見られるため好ましくない。

10 また、上記（C）ヒンダードフェノール系酸化防止剤の配合量が 0.5 重量部未満では、十分な耐熱特性が得られない傾向が見られ、10 重量部を越えると、その配合の効果も飽和する傾向が見られ、さらに、当該組成物の使用中に添加剤が表面に添加剤が滲み出してくる傾向が見られるため好ましくない。

15 また、上記（D）イオウ系酸化防止剤の配合量が 0.5 重量部未満では、十分な耐熱特性が得られない傾向が見られ、20 重量部を越えると、その配合の効果も飽和する傾向が見られ、さらに、当該組成物の使用中に添加剤が表面に滲み出してくる傾向が見られるため好ましくない。

また、上記（E）金属酸化物の配合量が 0.5 重量部未満では、十分な耐熱特性が得られない傾向が見られ、20 重量部を越えると、その配合の効果も飽和する傾向が見られ、加えて、十分な機械的特性が得られない傾向が見られるため好ましくない。

以上、本発明の必須成分である成分（A）～（E）につき、詳細に説明したが、本発明に係る非架橋型難燃性樹脂組成物には、必要に応じて、
25 他の任意樹脂成分としてポリオレフィンまたはゴムを併用しても構わない。ポリオレフィンとしては、高圧ラジカル重合法による低密度ポリエチレン、エチレン・ α -オレフィン共重合体、エチレンービニルエステ

ル共重合体、エチレン- α , β -不飽和カルボン酸アルキルエステル共重合体などが挙げられる。また、ゴムとしては、エチレンプロピレン系ゴム、ブタジエン系ゴム、イソプレン系ゴム、天然ゴム、ニトリルゴム、イソブチレンゴムなどが挙げられる。これらのポリオレフィン、ゴムは

5 単独でも混合物でも良い。

上記エチレン・ α -オレフィン共重合体に用いられる α -オレフィン共重合体としては、チーグラ触媒やシングルサイト触媒などを用いる中低圧法およびその他の公知の方法によるものが用いられ、 α -オレフィンとしては、エチレンおよび炭素数3~20の α -オレフィン、具体的には、プロピレン、1-ブテン、1-ヘキセン、1-ヘプテン、1-オクテン、1-ノネン、1-デセン、1-ウンデセン、1-ドデセン、1-トリデセン、1-テトラデセン、1-ペンタデセン、1-ヘキサデセン、1-ヘプタデセン、1-ノナデセン、1-エイコセン、9-メチル-1-デセン、11-メチル-1-ドデセン、12-エチル-1-テトラデセンなどが挙げられる。

10
15

上記エチレン-ビニルエステル共重合体に用いられるビニルエステル単量体としては、プロピオン酸ビニル、酢酸ビニル、カプロン酸ビニル、カプリル酸ビニル、ラウリル酸ビニル、ステアリン酸ビニル、トリフルオル酢酸ビニルなどが挙げられる。

20 上記エチレン- α , β -不飽和カルボン酸アルキルエステル共重合体に用いられる、 α , β -不飽和カルボン酸アルキルエステル単量体としては、アクリル酸メチル、メタアクリル酸メチル、アクリル酸エチル、メタアクリル酸エチルなどが挙げられる。

上記エチレンプロピレン系ゴムとしては、エチレンおよびプロピレンを主成分とするランダム共重合体および第3成分としてジシクロペンタジエン、エチリデンノルボルネンなどのジエンモノマーを加えたものを主成分とするランダム共重合体などが挙げられる。

25

上記ブタジエン系ゴムとしては、ブタジエンを構成要素とする共重合体をいい、スチレンーブタジエンブロック共重合体およびその水添または部分水添誘導体であるスチレンーエチレンーブタジエンースチレン共重合体、1, 2-ポリブタジエン、無水マレイン酸変性のスチレンーエチレンーブタジエンースチレン共重合体、コアシェル構造を有する変性ブタジエンゴムなどが挙げられる。

上記イソプレンゴムとしては、イソプレンを構成要素とする共重合体をいい、スチレンーイソプレンブロック共重合体およびその水添または部分水添誘導体であるスチレンーエチレンーイソプレンースチレン共重合体、無水マレイン酸変性のスチレンーエチレンーイソプレンースチレン共重合体、コアシェル構造を有する変性イソプレンゴムなどが挙げられる。

この際、上記ポリオレフィンまたはゴムは、(A)非架橋型ベース樹脂100重量部に対して、100重量部程度まで適用される。配合量が100重量部を超えると、機械的特性などが低下する傾向が見られ、好ましくないからである。

また、本発明に係る非架橋型難燃性樹脂組成物中には、必要に応じて、当該組成物の物性を損なわない範囲で他の添加剤が配合されていても良い。具体的には、無機充填剤、上述した酸化防止剤以外の他の酸化防止剤、金属不活性化剤（銅害防止剤）、紫外線吸収剤、紫外線遮蔽剤、難燃助剤、加工助剤（滑剤、ワックスなど）、カーボンやその他の着色用顔料など、一般的に樹脂成形材料に使用される添加剤などが配合されていても良く、特に限定されるものではない。

例えば、添加剤として無機充填剤を配合した場合には、難燃剤である(B)金属水和物の配合量を減少させることもできるし、他の特性を付与することもできる。このような無機充填剤としては、具体的には、硫酸カルシウム、珪酸カルシウム、クレー、珪藻土、タルク、珪砂、ガラ

ス粉、酸化鉄、グラファイト、炭化珪素、窒化珪素、シリカ、窒化ホウ素、窒化アルミニウム、カーボンブラック、雲母、ガラス板、セリサイト、パイロフィライト、黒鉛、シラスパルーン、ガラスパルーン、軽石、ガラス繊維、炭素繊維、ウイスキー、グラファイト繊維、シリコンカー

5 バイト繊維、アスベスト、ワラストナイトなどが挙げられる。

また、本発明に係る非架橋型難燃性樹脂組成物においては、各種物性を高めるために一般的に用いられる官能基を非架橋型ベース樹脂に導入することもできる。本発明の基本的特性である難燃性、耐熱特性を妨げるものではないからである。具体的な官能基としては、カルボン酸基ま

10 たは酸無水基、エポキシ基、ヒドロキシル基、アミノ基、アルケニル環状イミノエーテル基、シラン基などが挙げられる。

上述した本発明に係る非架橋型難燃性樹脂組成物の製造方法としては、特に限定されるものではなく、公知の製造方法を用いることができる。例えば、必須成分である成分（A）～（E）と、必要に応じて、上記任

15 意樹脂成分や他の添加剤などを配合し、これらを通常のタンブラーなどでドライブレンドしたり、あるいは、バンバリミキサー、加圧ニーダー、混練押出機、二軸押出機、ロールなどの通常の混練機で熔融混練して均一に分散したりすることにより当該組成物を得ることができる。

次に、本発明に係る非架橋型難燃性樹脂組成物の作用について詳細に

20 説明する。

上記構成を備えた非架橋型難燃性樹脂組成物は、（A）プロピレン単量体の含有率が50重量%以上であるプロピレン系樹脂を含む非架橋型ベース樹脂中に、（B）金属水和物、（C）ヒンダードフェノール系酸化防止剤、（D）イオウ系酸化防止剤および（E）金属酸化物を含有している

25 ので、燃焼時にハロゲン系ガスを発生することなく、十分な難燃性、耐磨耗性、引張強さ、引張伸びなどの機械的特性、柔軟性および加工性を有するとともに、長期にわたって劣化することがなく、耐熱特性に優れ

る。この際、各成分が上述した特定の配合割合の範囲にあれば、各特性のバランスに優れる。

そして特に、この非架橋型難燃性樹脂組成物をノンハロゲン系絶縁電線の絶縁被覆材として用いた場合であって、このノンハロゲン系絶縁電線が、電線束中の塩化ビニル系絶縁電線、あるいは、電線束の外周を覆う塩化ビニル系ワイヤーハーネス保護材などと接触する形態で使用される場合には、ノンハロゲン系絶縁電線の絶縁被覆材が著しく劣化することなく、長期にわたって十分な耐熱特性が発揮される。

ここで本発明において重要な点は、(B) 金属水和物を含んだ (A) プロピレン系樹脂を含む非架橋型ベース樹脂中に、(C) ヒンダードフェノール系酸化防止剤、(D) イオウ系酸化防止剤および (E) 金属酸化物がセットで含有されている点にある。

すなわち (B) 金属水和物を含んだ (A) 非架橋型ベース樹脂中に、(C) ヒンダードフェノール系酸化防止剤のみ含有されている場合はもちろんのこと、(C) ヒンダードフェノール系酸化防止剤と (D) イオウ系酸化防止剤の 2 成分が含有されている場合であっても、上述した本発明に特有な作用効果が生じることはなく、(C) ヒンダードフェノール系酸化防止剤、(D) イオウ系酸化防止剤および (E) 金属酸化物の 3 成分が含有されていて初めて、上述した本発明に特有な作用効果が生じるのである。

この点、従来、ゴム系材料においては、フェノール系酸化防止剤とイオウ系酸化防止剤を併用して使用することにより、高温使用時の性能において相乗効果が得られることは知られてはいる。しかしながら、本発明のような、分子構造の全く異なるプロピレン系樹脂を含む非架橋型ベース樹脂においては、(C) ヒンダードフェノール系酸化防止剤と (D) イオウ系酸化防止剤とを併用して使用しただけでは、ゴム系材料に見られる相乗効果は全く期待できないのである。

ところが、このようなプロピレン系樹脂を含む非架橋型ベース樹脂であっても、(C) ヒンダードフェノール系酸化防止剤、(D) イオウ系酸化防止剤の存在下の下、さらに、(E) 金属酸化物が存在している場合には、明らかに長期にわたって材料が劣化することなく、耐熱特性が改善
5 される。

したがって、本発明に係る非架橋型難燃性樹脂組成物においては、その詳細なメカニズムまでは解明されていないが、(E) 金属酸化物が、(D) イオウ系酸化防止剤の触媒的な役割を果たすことにより、プロピレン系樹脂を含む非架橋型ベース樹脂中においても、(C) ヒンダードフェノール系酸化防止剤と (D) イオウ系酸化防止剤による相乗効果などが生じ、上述した本発明に特有な作用効果が発現されるものと推測される。
10

次に、本発明に係るノンハロゲン系絶縁電線およびワイヤーハーネスの構成について説明する。

15 本発明に係るノンハロゲン系絶縁電線は、上述した非架橋型難燃性樹脂組成物を絶縁被覆材の材料として用いたものである。このノンハロゲン系絶縁電線の構成としては、導体の外周に直接、絶縁被覆材が被覆されていても良いし、導体とこの絶縁被覆材との間に、他の中間部材、例えば、シールド導体や他の絶縁体などが介在されていても良い。

20 また、導体は、その導体径や導体の材質など、特に限定されるものではなく、用途に応じて適宜定めることができる。また、絶縁被覆材の厚さについても、特に制限はなく、導体径などを考慮して適宜定めることができる。

上記ノンハロゲン系絶縁電線の製造方法としては、バンバリミキサー、
25 加圧ニーダー、ロールなどの通常用いられる混練機を用いて熔融混練した本発明に係る非架橋型難燃性樹脂組成物を、通常の押出成形機などを用いて導体の外周に押出被覆するなどして製造することができ、特に限

定されるものではない。

一方、本発明に係るワイヤーハーネスは、上記ノンハロゲン系絶縁電線単独からなる単独電線束または上記ノンハロゲン系絶縁電線と塩化ビニル系絶縁電線とを少なくとも含んでなる混在電線束が、ワイヤーハーネス保護材により被覆されてなる。

ここで、本発明に言う、塩化ビニル系絶縁電線は、塩化ビニル樹脂組成物を絶縁被覆材の材料として用いたものである。ここで、塩化ビニル樹脂とは、塩化ビニル単量体を主成分とする樹脂をいい、この樹脂は、塩化ビニルの単独重合体であっても良いし、他の単量体との共重合体であっても良い。具体的な塩化ビニル樹脂としては、ポリ塩化ビニル、エチレン塩化ビニル共重合体、プロピレン塩化ビニル共重合体などが挙げられる。

なお、塩化ビニル系絶縁電線の絶縁被覆材以外の構成や電線の製造方法については、上述したノンハロゲン系絶縁電線とほぼ同様であるので説明は省略する。

また、本発明に言う、単独電線束とは、上記ノンハロゲン系絶縁電線のみがひとまとまりに束ねられた電線束をいう。一方、混在電線束とは、上記ノンハロゲン系絶縁電線と塩化ビニル系絶縁電線とを少なくとも含み、これら絶縁電線が混在状態でひとまとまりに束ねられた電線束をいう。この際、単独電線束および混在電線束に含まれる各電線の本数は、任意に定めることができ、特に限定されるものではない。

また、本発明に言う、ワイヤーハーネス保護材は、複数本の絶縁電線が束ねられた電線束の外周を覆い、内部の電線束を外部環境などから保護する役割を有するものである。

本発明においては、ワイヤーハーネス保護材を構成する基材として、ノンハロゲン系樹脂組成物、塩化ビニル樹脂組成物または当該塩化ビニル樹脂組成物以外のハロゲン系樹脂組成物を用いる。

ノンハロゲン系樹脂組成物としては、ポリエチレン、ポリプロピレン、プロピレンーエチレン共重合体などのポリオレフィンに、ノンハロゲン系難燃剤などの各種添加剤を添加してなるポリオレフィン系難燃性樹脂組成物や、上述した本発明に係る非架橋型難燃性樹脂組成物などを用いることができる。

また、塩化ビニル樹脂組成物としては、上述した塩化ビニル系絶縁電線材料として説明したものをを用いることができる。

また、塩化ビニル樹脂組成物以外のハロゲン系樹脂組成物としては、上記ポリオレフィンにハロゲン系難燃剤などの各種添加剤を添加したものなどが挙げられる。

なお、基材に用いられるこれらの樹脂組成物は、必要に応じて、シラン系架橋剤などの架橋剤や電子線照射などにより架橋されていても良い。

また、このワイヤーハーネス保護材としては、テープ状に形成された基材の少なくとも一方の面に粘着剤が塗布されたものや、チューブ状、シート状などに形成された基材を有するものなどを、用途に応じて適宜選択して用いることができる。

ここで、本発明に係るワイヤーハーネスは、上述した電線束の種類とワイヤーハーネス保護材の種類により、次のような組み合わせのワイヤーハーネスを含んでいる。

すなわち、本発明に係るワイヤーハーネスは、ノンハロゲン系絶縁電線単独からなる単独電線束を塩化ビニル系ワイヤーハーネス保護材により被覆したワイヤーハーネス、ノンハロゲン系絶縁電線単独からなる単独電線束をノンハロゲン系ワイヤーハーネス保護材により被覆したワイヤーハーネス、ノンハロゲン系絶縁電線単独からなる単独電線束をハロゲン系ワイヤーハーネス保護材により被覆したワイヤーハーネス、ノンハロゲン系絶縁電線と塩化ビニル系絶縁電線とを少なくとも含んでなる混在電線束を塩化ビニル系ワイヤーハーネス保護材により被覆したワイ

- ワイヤーハーネス、ノンハロゲン系絶縁電線と塩化ビニル系絶縁電線とを少なくとも含んでなる混在電線束をノンハロゲン系ワイヤーハーネス保護材により被覆したワイヤーハーネス、ノンハロゲン系絶縁電線と塩化ビニル系絶縁電線とを少なくとも含んでなる混在電線束をハロゲン系ワイヤーハーネス保護材により被覆したワイヤーハーネスを含んでいる。
- 5

次に、本発明に係るノンハロゲン系絶縁電線およびワイヤーハーネスの作用について説明する。

- 本発明に係るノンハロゲン系絶縁電線、このノンハロゲン系絶縁電線を電線束中に含んだ本発明に係るワイヤーハーネスによれば、ノンハロ
- 10 ゲン系絶縁電線が、電線束中の塩化ビニル系絶縁電線、あるいは、電線束の外周を覆う塩化ビニル系ワイヤーハーネス保護材や当該塩化ビニル系ワイヤーハーネス保護材以外のハロゲン系ワイヤーハーネス保護材などと接触する形態で使用された場合でも、絶縁被覆材が著しく劣化することなく、長期にわたって十分な耐熱特性が発揮される。
- 15 そのため、本発明に係るノンハロゲン系絶縁電線およびワイヤーハーネスを、自動車のエンジン回りなど、熱源に近い環境下で使用すれば、長期にわたり高い信頼性を確保することができる。

【実施例】

- 以下に本発明を実施例により具体的に説明するが、本発明はこれらによ
- 20 って限定されるものではない。

(供試材料および製造元など)

本実施例において使用した供試材料を製造元、商品名、物性値などとともに示す。

(A) 非架橋型ベース樹脂：

- 25 (a 1) ポリプロピレン [出光石油化学 (株) 製、商品名「E 1 5 0 G K」、MFR=0.6 g/10分]
- (a 2) ポリプロピレン [日本ポリケム (株) 製、商品名「B C 8 A」、

MFR = 0.7 g/10分]

(a3) ポリプロピレン [出光石油化学 (株) 製、商品名「J-750 HP」、MFR = 14.0 g/10分]

(a4) ポリプロピレン [デュポンダウエラストマー (株) 製、商品名「ノーデル IP 4640」、プロピレン含有率 40%]

5 なお、(a4) はプロピレン含有率が 40% であるため、本発明にいうプロピレン系樹脂ではないが、説明の便宜上、(A) 非架橋型ベース樹脂の分類に含ませて記載している。

(B) 金属水和物：

10 (b1) 水酸化マグネシウム [マーティンスベルグ (株) 製、商品名「マグニフィン H10」、平均粒径約 1.0 μm]

(b2) 水酸化マグネシウム [昭和電工 (株) 製、商品名「ハイジライト H42」、平均粒径約 1.0 μm]

(b3) 水酸化マグネシウム [試薬、平均粒径約 0.5 μm]

15 (b4) 水酸化マグネシウム [試薬、平均粒径約 5.0 μm]

(b5) 水酸化マグネシウム [試薬、平均粒径約 0.1 μm]

(b6) 水酸化マグネシウム [試薬、平均粒径約 7.0 μm]

(C) ヒンダードフェノール系酸化防止剤：

(c1) チバススペシャルティケミカルズ (株) 製、商品名「イルガノックス 1010」

(D) イオウ系酸化防止剤：

(d1) 2-メルカプトベンズイミダゾール [大内新興化学工業 (株) 製、商品名「ノクラック MB」]

(d2) 2-メルカプトメチルベンズイミダゾール [大内新興化学工業 (株) 製、商品名「ノクラック MMB」]

25 (d3) 2-メルカプトベンズイミダゾールの亜鉛塩 [大内新興化学工業 (株) 製、商品名「ノクラック MBZ」]

(E) 金属酸化物：

(e 1) 酸化亜鉛 (亜鉛華) [ハクスイテック (株) 製、商品名「酸化亜鉛 2 種」]

その他の成分：

- 5 (x 1) 旭化成ケミカルズ (株) 製、商品名「タフテック H 1 0 4 1」
(x 2) 旭化成ケミカルズ (株) 製、商品名「タフテック M 1 9 1 3」
(x 3) 三井・デュボンポリケミカル (株) 製、商品名「H P R V R 1 0 3」

- (y 1) チバススペシャルティケミカルズ (株) 製、商品名「イルガノックス MD 1 0 2 4」
10

なお、(x 1) ~ (x 3) は、ポリオレフィンまたはゴムであり、(y 1) は、金属不活性化剤である。

塩化ビニル系絶縁電線材料およびワイヤーハーネス保護材材料：

- ポリ塩化ビニル樹脂 [東ソー (株) 社製、商品名「4 0 0 0 M 3」、重
15 合度 1 3 0 0]

ジイソノニルフタレート (D I N P) [大日本インキ化学 (株) 社製、商品名「モノサイザー D I N P」]

ジオクチルフタレート (D O P) [大日本インキ化学 (株) 社製、商品名「モノサイザー D O P」]

- 20 重質炭酸カルシウム [丸尾カルシウム (株) 製、商品名「スーパー # 1 7 0 0」]

カルシウム亜鉛系安定剤 [堺化学 (株) 製、商品名「O W - 8 0 0」]

スチレンブタジエンゴム [J S R (株) 製、商品名「1 0 1 3 N」]

天然ゴム [R S S 2 号]

- 25 酸化亜鉛 [ハクスイテック (株) 製、商品名「酸化亜鉛 2 種」]

ロジン系樹脂 [荒川化学工業 (株) 製、商品名「エステルガム H」]

(組成物および絶縁電線の作製)

初めに、二軸混練機を用いて、後述の表に示す各成分を混合温度 250℃にて混合した後、ペレタイザーにてペレット状に成形して本実施例に係る組成物と比較例に係る組成物を得た。次いで、得られた各組成物を、50mm押出機により、軟銅線を7本撚り合わせた軟銅撚線の導体
5 (断面積0.5mm²)の外周に0.28mm厚で押出被覆し、本実施例に係るノンハロゲン系絶縁電線および比較例に係るノンハロゲン系絶縁電線を作製した。

次いで、ポリ塩化ビニル樹脂(重合度1300)100重量部に対して、可塑剤としてDINP(ジイソノニルフタレート)40重量部、充填剤として重質炭酸カルシウム20重量部、安定剤としてカルシウム亜鉛系安定剤5重量部をオープンロールで180℃で混合し、ペレタイザーにてペレット状に成形したポリ塩化ビニル樹脂コンパウンドを、50mm押出機により、軟銅線を7本撚り合わせた軟銅撚線の導体(断面積0.5mm²)の外周に0.28mm厚で押出被覆し、塩化ビニル系絶
10 縁電線を作製した。
15

(ワイヤーハーネスの作製)

次に、得られた本実施例に係るノンハロゲン系絶縁電線、比較例に係るノンハロゲン系絶縁電線および塩化ビニル系絶縁電線を用いて、ワイヤーハーネスを作製した。すなわち、任意の数のノンハロゲン系絶縁電
20 線と、任意の数の塩化ビニル系絶縁電線を混在させた混在電線束を作製し、その外周に、ワイヤーハーネス保護材として、粘着剤付テープを巻き付けることにより作製した。

この際、粘着剤付テープは、ポリ塩化ビニル樹脂コンパウンドからなる基材の片側表面全体に、粘着剤として0.02mm厚の粘着層を設けたものであり、当該テープの全体厚さは0.13mmとした。ここで、
25 粘着剤付テープ材料として使用したポリ塩化ビニル樹脂コンパウンドは、ポリ塩化ビニル樹脂(重合度1300)100重量部に対して、可塑剤

としてDOP（ジオクチルフタレート）60重量部、充填剤として重質炭酸カルシウム20重量部、安定剤としてカルシウム亜鉛系安定剤5重量部を配合したものを用いた。また、粘着剤としてはスチレンブタジエンゴム70重量部に対して、天然ゴム30重量部と、酸化亜鉛20重量部、ロジン系樹脂80重量部を配合したものを用いた。

（試験方法）

以上のように作製した各絶縁電線について、難燃性試験、引張伸び試験、引張強度試験、耐摩耗性試験、柔軟性試験、加工性試験および耐熱性A試験を行った。一方、ワイヤーハーネス中の絶縁電線については、耐熱性B試験を行った。以下に各試験方法および評価方法について説明する。

（難燃性試験）

JASO D611-94に準拠して行った。すなわち、ノンハロゲン系絶縁電線を300mmの長さに切り出して試験片とした。次いで、各試験片を鉄製試験箱に入れて水平に支持し、口径10mmのブンゼンバーナーを用いて還元炎の先端を試験片中央部の下側から30秒以内に燃焼するまで当て、炎を静かに取り去った後の残炎時間を測定した。この残炎時間が15秒以内のものを合格とし、15秒を超えるものを不合格とした。

（引張伸び試験、引張強度試験）

JASO D611-94に準拠して行った。すなわち、ノンハロゲン系絶縁電線を150mmの長さに切り出し、導体を取り除いて絶縁被覆材のみの管状試験片とした後、その中央部に50mmの間隔で標線を記した。次いで、 $23 \pm 5^{\circ}\text{C}$ の室温下にて試験片の両端を引張試験機のチャックに取り付けた後、引っ張り速度200mm/分で引っ張り、試験片の破断時の荷重および標線間の距離を測定した。引張伸びについては125%以上のものを合格とし、125%未満のものを不合格とした。

一方、引張強度については15.7MPa以上のものを合格とし、15.7MPa未満のものを不合格とした。

(耐摩耗性試験)

JASO D611-94に準拠し、ブレード往復法により行った。

- 5 すなわち、ノンハロゲン系絶縁電線を750mmの長さに切り出して試験片とした。次いで、25℃の室温下にて、台上に固定した試験片の絶縁被覆材の表面を軸方向に10mmの長さにわたってブレードを往復させ、絶縁被覆材の摩耗によってブレードが導体に接触するまでの往復回数を測定した。この際、ブレードにかかる荷重は7Nとし、ブレードは
- 10 毎分50回の速度で往復させた。次いで、試験片を100mm移動させて、時計方向に90℃回転させ、上記の測定を繰り返した。この測定を同一試験片について合計3回行い、最低値が150回以上のものを合格とし、150回未満のものを不合格とした。

(柔軟性試験)

- 15 各絶縁電線を手で折り曲げた際の手感触により判断した。すなわち、触感が良好のものを合格とし、良好でないものを不合格とした。

(加工性試験)

各被覆電線の端末部の樹脂被覆部を皮剥した際に、ヒゲが形成されるか否かを確認し、ヒゲが形成されないものを合格とし、ヒゲが形成されるものを不合格とした。

- 20

(耐熱性A試験)

ノンハロゲン系絶縁電線1本を150℃×72時間の条件下にて老化させた後、自己径巻き付けにより絶縁被覆材に亀裂が生じないものを合格とし、亀裂が生じたものを不合格とした。

- 25 (耐熱性B試験)

ワイヤーハーネス、すなわち、ノンハロゲン系絶縁電線と塩化ビニル系絶縁電線をそれぞれ任意の数にて混在させた混在電線束の外周に、塩

化ビニル系粘着剤付テープを巻き付けたものを150℃×72時間の条件下にて老化させた後、混在電線束中より任意のノンハロゲン系絶縁電線を1本取り出し、自己径巻き付けにより電線被覆材に亀裂が生じないものを合格とし、亀裂が生じたものを不合格とした。

5 なお、表3に示す配合についてはブリードの有無も確認した。

以下の表1～5に組成物の成分配合および評価結果を示す。

【表1】

	実施例1	実施例2	比較例1	比較例2
(A)非架橋型ベース樹脂 (a1)E150GK (a2)BC8A (a3)J-750HP (a4)ノーデルMP4640	100	100	100	100
(B)金属水和物 (b1)マグネシウムH10	70	70	70	70
(C)ヒンダードフェノール系酸化防止剤 (c1)イルガノックス1010	3	3	3	3
(D)イオウ系酸化防止剤 (d1)ノクラックMB	5	5	5	5
(E)金属酸化物 (e1)酸化亜鉛2種	5	5	5	5
その他の成分 (x1)タフテックH1041 (y1)イルガノックスMD1024	10 1	10 1	10 1	10 1
難燃性	合格	合格	合格	合格
引張伸び(%)	600	480	630	700
引張強度(MPa)	40	28	12	5
耐摩耗性(回数)	1000	650	100	10
柔軟性	合格	合格	合格	合格
加工性	合格	合格	不合格	不合格
耐熱性A	合格	合格	不合格	不合格
耐熱性B(※)	合格	合格	不合格	不合格
※ ノンハロゲン系絶縁電線(本)	10	10	10	10
※ 塩化ビニル系絶縁電線(本)	20	20	20	20

【表 3】

	実施例8	実施例9	実施例10	比較例7	比較例8	比較例9
(A)非架橋型ベース樹脂 (a1)E150GK	100	100	100	100	100	100
(B)金属水和物 (b1)マグネシウムH10	70	70	70	70	70	70
(C)ヒダートフェノール系酸化防止剤 (c1)イルガノックス1010	0.5	5	10		0.1	15
(D)イオウ系酸化防止剤 (d1)ノクラックMB	5	5	5	5	5	5
(E)金属酸化物 (e1)酸化亜鉛2種	5	5	5	5	5	5
その他の成分 (x1)タフテックH1041 (y1)イルガノックスMD1024	10 1	10 1	10 1	10 1	10 1	10 1
難燃性	合格	合格	合格	合格	合格	合格
引張伸び(%)	600	580	480	610	590	460
引張強度(MPa)	40	38	32	41	39	30
耐摩耗性(回数)	1000	1300	1500	1100	1150	1600
柔軟性	合格	合格	合格	合格	合格	合格
加工性	合格	合格	合格	合格	合格	合格
耐熱性A	合格	合格	合格	不合格	不合格	合格
耐熱性B(※)	合格	合格	合格	不合格	不合格	合格
ブリードの有無	無し	無し	無し	無し	無し	有り
※ ノンハロゲン系絶縁電線(本)	10	10	10	10	10	10
※ 塩化ビニル系絶縁電線(本)	20	20	20	20	20	20

【表 5】

	実施例19	実施例20	比較例13	比較例14	比較例15
(A) 非架橋型ベース樹脂 (a1) E150GK	100	100	100	100	100
(B) 金属水和物 (b1) マグネシウムH10	70	70	70	70	70
(C) ヒンダードフェノール系酸化防止剤 (c1) イルガノックス1010	3	3	3	3	3
(D) イオウ系酸化防止剤 (d1) ノクラックMB	5	5	5	5	5
(E) 金属酸化物 (e1) 酸化亜鉛2種	0.5	20		0.1	25
その他の成分 (x1) タフテックH1041 (y1) イルガノックスMD1024	10 1	10 1	10 1	10 1	10 1
難燃性	合格	合格	合格	合格	合格
引張伸び(%)	610	350	610	620	250
引張強度(MPa)	42	25	41	42	20
耐摩耗性(回数)	1100	800	1100	1150	400
柔軟性	合格	合格	合格	合格	合格
加工性	合格	合格	合格	合格	不合格
耐熱性A	合格	合格	不合格	不合格	合格
耐熱性B(※)	合格	合格	不合格	不合格	合格
※ ノンハロゲン系絶縁電線(本)	10	10	10	10	10
※ 塩化ビニル系絶縁電線(本)	20	20	20	20	20

- 本発明の一実施例に係る非架橋型難燃性樹脂組成物は、いずれも十分な難燃性、引張伸び、引張強度、耐摩耗性などの機械的特性、
- 5 柔軟性および加工性を有するとともに、当該組成物を絶縁被覆材として用いたノンハロゲン系絶縁電線と塩化ビニル系絶縁電線とが混在した状態でワイヤーハーネスとして使用された場合であっても、絶縁被覆材が劣化することなく、長期にわたって十分な耐熱特性を有することが確認できた。

請求の範囲

1. (A) プロピレン単量体の含有率が50重量%以上であるプロピレン系樹脂を含む非架橋型ベース樹脂中に、(B) 金属水和物、
5 (C) ヒンダードフェノール系酸化防止剤、(D) イオウ系酸化防止剤および(E) 金属酸化物を含有してなることを特徴とする非架橋型難燃性樹脂組成物。
2. 前記(A) 非架橋型ベース樹脂100重量部に対して、前記
10 (B) 金属水和物30～200重量部、前記(C) ヒンダードフェノール系酸化防止剤0.5～10重量部、前記(D) イオウ系酸化防止剤0.5～20重量部および前記(E) 金属酸化物0.5～20重量部を含有してなることを特徴とする請求項1に記載の非架橋型難燃性樹脂組成物。
- 15 3. 前記(D) イオウ系酸化防止剤は、イミダゾール系化合物であることを特徴とする請求項1または2に記載の非架橋型難燃性樹脂組成物。
- 20 4. 前記(E) 金属酸化物は、亜鉛(Zn)、アルミニウム(Al)、マグネシウム(Mg)、鉛(Pb)およびスズ(Sn)から選択される少なくとも1種の金属の酸化物であることを特徴とする請求項1ないし3に記載の非架橋型難燃性樹脂組成物。
- 25 5. 前記(B) 金属水和物は、水酸化マグネシウムまたは水酸化アルミニウムであることを特徴とする請求項1ないし4に記載の非架橋型難燃性樹脂組成物。

6. 請求項 1 ないし 5 に記載の非架橋型難燃性樹脂組成物を導体の外周に被覆してなることを特徴とするノンハロゲン系絶縁電線。

- 5 7. 請求項 6 に記載のノンハロゲン系絶縁電線単独からなる単独電線束または請求項 6 に記載のノンハロゲン系絶縁電線と塩化ビニル系絶縁電線とを少なくとも含んでなる混在電線束を、ノンハロゲン系樹脂組成物、塩化ビニル樹脂組成物または当該塩化ビニル樹脂組成物以外のハロゲン系樹脂組成物を基材として用いたワイヤーハーネス保護材により被覆してなることを特徴とするワイヤーハーネス。
- 10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/008083

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C08L23/10, C08K3/22, C08K5/13, C08K5/36, H01B3/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C08L23/00-23/36, C08K3/00-13/08, H01B3/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 7-76640 A (Daicel Chemical Industries, Ltd.), 20 March, 1995 (20.03.95), Full descriptions (Family: none)	1-7
A	JP 11-236472 A (Chisso Corp.), 31 August, 1999 (31.08.99), Full descriptions (Family: none)	1-7
A	JP 11-199722 A (Grand Polymer Co., Ltd.), 27 July, 1999 (27.07.99), Full descriptions (Family: none)	1-7

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
14 August, 2004 (14.08.04)

Date of mailing of the international search report
28 September, 2004 (28.09.04)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/008083

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 11-199721 A (Grand Polymer Co., Ltd.), 27 July, 1999 (27.07.99), Full descriptions (Family: none)	1-7

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C08L23/10, C08K3/22, C08K5/13, C08K5/36, H01B3/00

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C08L23/00-23/36, C08K3/00-13/08, H01B3/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 7-76640 A(ダイセル化学工業株式会社)1995. 03. 20, 全明細書 (ファミリーなし)	1-7
A	JP 11-236472 A(チッソ株式会社)1999. 08. 31, 全明細書 (ファミリーなし)	1-7

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

14. 08. 2004

国際調査報告の発送日

28. 9. 2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

三谷 祥子

4 J

9 3.6 2

電話番号 03-3581-1101 内線 6873

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 11-199722 A(株式会社グランドポリマー)1999.07.27 全明細書 (ファミリーなし)	1-7
A	JP 11-199721 A(株式会社グランドポリマー)1999.07.27 全明細書 (ファミリーなし)	1-7